

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-259579

[ST.10/C]:

[JP2002-259579]

出 願 人

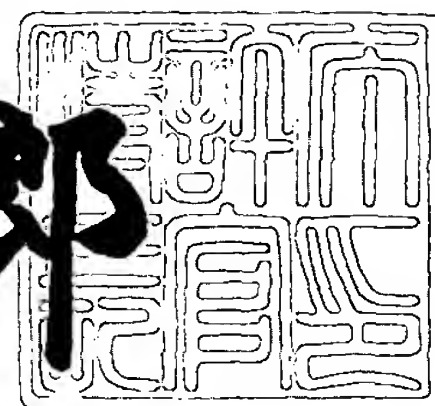
Applicant(s):

東芝セラミックス株式会社
株式会社東芝

2003年 6月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045640

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA1041P

【提出日】 平成14年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 21/304
H01L 21/306

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 栗田 久嗣

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 長濱 弘美

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県北蒲原郡聖籠町東港六丁目 8 6 1 番地 5 新潟東
芝セラミックス株式会社内

【氏名】 泉妻 宏治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝
生産技術センター内

【氏名】 猪野 隆生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝
生産技術センター内

【氏名】 山辺 純成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝
生産技術センター内

【氏名】 速水 直哉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新磯子町 3 3 番地 株式会社東芝
生産技術センター内

【氏名】 桜井 直明

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】 100101878

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンウエハの洗浄方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アニール処理されたシリコンウエハの洗浄方法において、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とするシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 2】 前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることを特徴とする請求項 1 記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 3】 前記オゾン水は、濃度が 1 0 ～ 6 0 p p m であることを特徴とする請求項 2 記載のシリコンウエハの洗浄方法。

【請求項 4】 前記フッ化水素酸は、濃度が 0 . 5 ～ 2 % であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載のシリコンウエハの洗浄方法。

。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンウエハの洗浄方法に関し、より詳細には、高温アニール処理されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま洗浄するシリコンウエハの洗浄方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

原子レベルまで平坦化したシリコンウエハの表面は、シリコン原子の層が階段状に形成された、いわゆるステップ・テラス構造を有する。このステップ・テラス構造は、図 1 に示すように、ウエハのスライス面であるテラス面 1 と、前記テラス面 1 に対して原子レベルの微小段差を形成するステップ面 2 とからなる。

【 0 0 0 3 】

シリコンウエハにおいては、例えば、水素ガス等の雰囲気下にて高温でアニール処理を行うことにより、通常、シリコン原子 1 ～ 3 層分の段、すなわち、原子

レベルのステップを表面に有するステップ・テラス構造が形成される。これは、高温水素雰囲気中において、ウエハ表面のシリコン原子が、安定化のために再配列することにより形成されるものである。

【 0 0 0 4 】

前記水素アニール処理等により表面が平坦化されたシリコンウエハは、シリコンウエハの製造工程においては、次に、ウエハの表面のパーティクルおよび金属不純物を除去するため、洗浄工程に付される。

従来、この洗浄工程においては、RCA洗浄が一般的な方法として行われていた。

RCA洗浄においては、洗浄液として、例えば、主に有機汚染物質、付着パーティクルを除去するためには、アンモニア：過酸化水素：純水＝1：1～2：5～7（容積配合比）からなるSC-1洗浄液が用いられる。また、主にシリコン酸化被膜および表層金属不純物を除去するためには、HF：純水＝1：99からなる希薄フッ化水素酸（DHF液）が、また、主に表面金属不純物を除去するためには、塩酸：過酸化水素：純水＝1：1～2：5～7（容積配合比）からなるSC-2洗浄液等が使用される。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、RCA（SC-1）洗浄では、ウエハ表面のシリコンが、アンモニアにより異方性エッチングされ、水素ガス等でのアニール処理により形成されたステップ・テラス構造が消滅し、表面粗さが悪化してしまうという課題を有していた。

【 0 0 0 6 】

また、他の洗浄方法としては、例えば、下記に示す特許文献1には、フッ酸とオゾン水の混合液を用いた洗浄方法が開示されている。

この方法は、フッ酸とオゾン水とを同時にウエハ表面に噴射させて、オゾン水により、ウエハ表面に酸化膜を形成させ、ウエハ表面とフッ酸との接触角を小さくし、表面を濡れやすくした状態で、シリコン層を露出させずにパーティクルの除去をすることができるというものである。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、フッ酸とオゾン水を混合させて用いた場合、ウエハ表面において、酸化膜が面内で不均一に形成されてしまい、この方法においても、表面粗さの悪化を抑制することは困難であった。

【0008】

【特許文献1】

特開平10-340876号公報（第3ページ）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、半導体回路の高集積化に伴い、形成デバイスの微細化が求められ、例えば、線幅0.13nmプロセスにおいては、3nm程度のゲート酸化膜厚さが要求されるようになってきた。

このような酸化膜の薄膜化に対応して、ウエハの微小表面粗さ、いわゆるマイクロラフネスは、一層小さくすることが要求されるようになってきた。

【0010】

シリコンウエハは、通常、単結晶インゴットから切り出される際、ウエハ表面の結晶方位は、Si(100)面またはSi(111)面となるようにスライスされるが、特に、Si(100)面の場合は、原子レベルでの平坦化が困難であり、マイクロラフネスをできる限り小さくすること求められていた。

【0011】

しかしながら、アニール処理後、パーティクルおよび金属不純物を除去するため、すなわち、清浄な表面を有するウエハを得るためには、上記のように表面粗さを悪化させてしまうにもかかわらず、ウエハの洗浄処理は、必要不可欠な工程であった。

【0012】

したがって、ウエハ表面の結晶方位がいずれの場合でも、アニール処理後のウエハ表面のステップ・テラス構造を維持したまま洗浄することができる技術が要求されている。

【0013】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、アニール処

理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができるシリコンウエハの洗浄方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法は、アニール処理されたシリコンウエハの洗浄方法において、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とする。

上記洗浄方法によれば、アニール処理により原子レベルまで平坦化されたウエハに、所定のシリコン酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことにより、ウエハ表面構造を損なうことなく、付着パーティクル、金属不純物等を洗浄除去することができる。

【 0 0 1 5 】

前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることが好ましい。

オゾン水によるシリコン単結晶の酸化は、酸化の進行速度があらゆる結晶方位に対して等しく、アニール処理されたウエハの表面構造を維持したまま酸化するために好適である。

【 0 0 1 6 】

前記オゾン水は、濃度が 1 0 ～ 6 0 p p m であり、また、前記フッ化水素酸は、濃度が 0 . 5 ～ 2 % であることが好ましい。

上記濃度範囲で洗浄することにより、酸化処理時間および洗浄時間を容易に調整することができる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法は、アニール処理されたシリコンウエハに、ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対して等方性を有する酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことを特徴とする洗浄方法である。

すなわち、アニール処理されたウエハに、所定のシリコン酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施すことにより、原子レベルまで平坦化されたウエハの表面構造を損なうことなく、付着パーティクル、金属不純物等を洗浄除去することができる。

【 0 0 1 8 】

前記酸化処理は、オゾン水による洗浄により行われることが好ましい。

オゾン水によるシリコン単結晶の酸化は、結晶方位に対する依存性を有しない、すなわち、酸化の進行速度があらゆる結晶方位に対して等しいため、アニール処理されたウエハは、そのウエハ表面構造を維持したまま酸化される。

【 0 0 1 9 】

図 2 に、オゾン水による処理時間とシリコンウエハ表面のケミカル酸化膜の厚さの関係を示す。

図 2 に示したように、シリコンウエハの結晶格子面方位が $\text{Si} (111)$ 面の場合および $\text{Si} (100)$ の場合のいずれにおいても、オゾン水によるケミカル酸化膜の厚さの変化は小さく、自然酸化膜の成長はほとんどないことが認められる。

このように、従来の RCA 洗浄後のウエハの表面には、自然酸化膜が成長するのに対して、オゾン水処理後のウエハの表面には、自然酸化膜の成長がなく、表面構造の安定したウエハが得られる。

【 0 0 2 0 】

また、図 3 に、シリコンウエハを 20 ppm オゾン水処理後、1% フッ化水素酸により洗浄した場合と、SC-1 洗浄の場合のそれぞれについて、X 線光電子分光法 (XPS) 分析により測定した Si 原子配位数の存在率の経時変化を示す。

図 3 に示したように、オゾン水処理後にフッ化水素酸洗浄を行った場合の方が、SC-1 洗浄の場合に比べて、 $\text{Si} (\text{IV})$ の形成比率が高く、洗浄時間の経過による変化も小さい。

このように、オゾン水により形成された酸化膜は、従来の SC-1 液等を用いる RCA 洗浄により形成されるケミカル酸化膜と比較して、より安定な酸化状態

で形成される。

【 0 0 2 1 】

また、前記フッ化水素酸洗浄は、前記酸化処理によりウエハ表面に形成された酸化膜を溶解除去するとともに、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を維持したまま、該ウエハ面の付着パーティクル、金属不純物等を除去するために行われる。

このフッ化水素酸洗浄は、オゾン水による酸化処理の後に施されるため、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を損なうことなく、すなわち、原子レベルにおける表面粗さを悪化させることなく、洗浄することができる。

【 0 0 2 2 】

上記したような薬液洗浄による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄は、通常の洗浄方法と同様に、噴霧または浸漬等により行うことができる。

また、前記オゾン水の濃度は、制限されないが、酸化処理時間の調整の観点から、10～60ppmであることが好ましい。

また、フッ化水素酸の濃度も、洗浄時間の調整の観点から、0.5～2%であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る洗浄方法が適用されるウエハは、アニール処理されたウエハであって、表面が原子レベルまで平坦化されており、ウエハ表面に図1に示したようなステップ・テラス構造が形成されているものであることが好ましい。

例えば、チョクラルスキー（CZ）法、フローティングゾーン（FZ）法等により得られたシリコン単結晶をスライスした後、鏡面加工したシリコンウエハ基板（プライムウエハ）に、水素、アンモニア等の還元性ガス、または、アルゴン、ヘリウム、ネオン等の不活性ガス雰囲気中で、1000～1400℃の高温下で、0.5～24時間程度のアニール処理を施したものが用いられる。通常は、水素ガス雰囲気中で、1200℃程度の高温下で1時間程度のアニール処理されたものが用いられる。

また、アニール処理されたエピタキシャルウエハ、アニール処理されたSOI

ウエハ等であって、上記表面構造を有するものにも適用することができる。

【 0 0 2 4 】

前記アニール処理されたウエハの微細表面粗さ（マイクロラフネス）は、例えば、原子間力顕微鏡（A F M）で測定した場合、 $1 \mu m^2$ 当たり、中心線平均粗さ（ R_a ）が $0.05 \sim 1 nm$ 程度、平均粗さ（ R_{ms} ）が $0.05 \sim 0.1 nm$ 程度、最大粗さ（ R_{max} ）が $0.5 \sim 1.0 nm$ 程度であること、すなわち、ステップがシリコン原子 $1 \sim 10$ 層程度、好ましくは、 $1 \sim 3$ 層程度まで平坦化されていることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る洗浄方法では、シリコンウエハの結晶格子面方位がS i（ 111 ）面の場合はもちろん、比較的、原子レベルまで平坦化することが困難とされるS i（ 100 ）面の場合においても、異方性を生じることなく洗浄を行うことができるため、アニール処理により形成されたウエハ表面のステップ・テラス構造を維持することができる。

【 0 0 2 6 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【実施例 1】

まず、鏡面加工した直径8インチPタイプS i（ 100 ）のプライムウエハを水素雰囲気下で $1200^\circ C$ 、1時間アニール処理したウエハを用意した。

このウエハに、 $30 ppm$ オゾン水による酸化処理の後、フッ化水素酸洗浄を施した。

このウエハの $1 \mu m^2$ 当たりの中心線平均粗さ（ R_a ）、平均粗さ（ R_{ms} ）、最大粗さ（ R_{max} ）および $3 \mu m^2$ 当たりのステップ・テラス構造の有無を原子間力顕微鏡（A F M）により評価した。

なお、比較のため、鏡面加工後のウエハ、アニール処理後のウエハについても、実施例1と同様にして、表面粗さおよびステップ・テラス構造の有無を評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

[比較例 1]

鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ S i (1 0 0) のプライムウエハを水素雰囲気下で 1 2 0 0 ℃、1 時間アニール処理した。

このウエハに、R C A (S C - 1) 洗浄を施した。

このウエハについて、実施例 1 と同様にして、表面粗さおよびステップ・テラス構造の有無を評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 8 】

[比較例 2]

鏡面加工した直径 8 インチ P タイプ S i (1 0 0) のプライムウエハを水素雰囲気下で 1 2 0 0 ℃、1 時間アニール処理した。

このウエハを、フッ酸およびオゾン水の混合液により洗浄した。

このウエハについて、実施例 1 と同様にして、表面粗さおよびステップ・テラス構造の有無を評価した。

これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

	R _a (nm)	R _{ms} (nm)	R _{max} (nm)	ステップ・テラス 構造
鏡面加工後	0.2	0.25	3.0	無
アニール処理後	0.07	0.09	0.9	有
実施例 1	0.07	0.09	1.0	有
比較例 1	0.2	0.25	2.5	無
比較例 2	0.19	0.24	2.4	無

【 0 0 3 0 】

表 1 に示したように、従来の R C A 洗浄を施した場合（比較例 1）およびフッ酸とオゾン水の混合液により洗浄した場合（比較例 2）は、鏡面加工後、アニール処理を施す前のウエハと同程度にまで表面粗さが増大し、また、アニール処理

によりウエハ表面に形成されたステップ・テラス構造も消失してしまった。

一方、オゾン水による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄を施した場合（実施例 1）は、その表面粗さは、アニール処理後のウエハの表面粗さと比較して、ほとんど変化しておらず、また、テラスおよびステップにより構成される原子レベルでの平坦性が維持されていることが認められた。

【 0 0 3 1 】

〔実施例 2〕

実施例 1 において酸化処理および洗浄を施した後のウエハの酸化膜耐圧（T D D B）特性の評価を行った。

なお、T D D B 評価は、ゲート酸化膜厚 1 0 n m、電極面積 1 m m²、印加電圧 9 M V / c m、印加時間 1 0 0 秒、温度 1 2 0 ℃の条件で、8 0 セルについて、1 0 ～ 5 0 回繰り返し電圧を印加して、初期偶発不良発生セル数を測定することにより行った。

この結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 2 】

〔比較例 3、4〕

比較例 1、2 において洗浄を施した後のウエハの酸化膜耐圧（T D D B）特性の評価を、実施例 2 と同様にして行った。

この結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 2】

繰り返し回数	10	20	30	40	50
実施例 2	0	0	0	0	0
比較例 3	0	1	3	11	12
比較例 4	0	2	3	10	13

【 0 0 3 4 】

表 2 に示したように、R C A 洗浄を施した場合（比較例 2）およびフッ酸とオゾン水の混合液により洗浄した場合（比較例 2）は、表 1 の比較例 1 に示したように、ウエハの表面粗さが大きく、ステップ・テラス構造も消失したため、2 0

回以上の繰り返し印加により、酸化膜耐圧特性が劣化することが認められた。

一方、オゾン水による酸化処理およびフッ化水素酸洗浄を施した場合（実施例 2）は、洗浄後も、テラスおよびステップにより構成される原子レベルの平坦性が維持されているため、50 回まで繰り返し印加しても、酸化膜耐圧特性の劣化が生じないことが認められた。

【0 0 3 5】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係るシリコンウエハの洗浄方法によれば、アニール処理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができる。

したがって、本発明に係る方法により洗浄されたウエハは、酸化膜耐圧特性にも優れているため、微細な半導体デバイスの形成にも好適なシリコンウエハを提供することに寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

アニール処理されたウエハの表面を拡大した概略図である。

【図 2】

オゾン水による処理時間とシリコンウエハ表面のケミカル酸化膜の厚さの関係を示したグラフである。

【図 3】

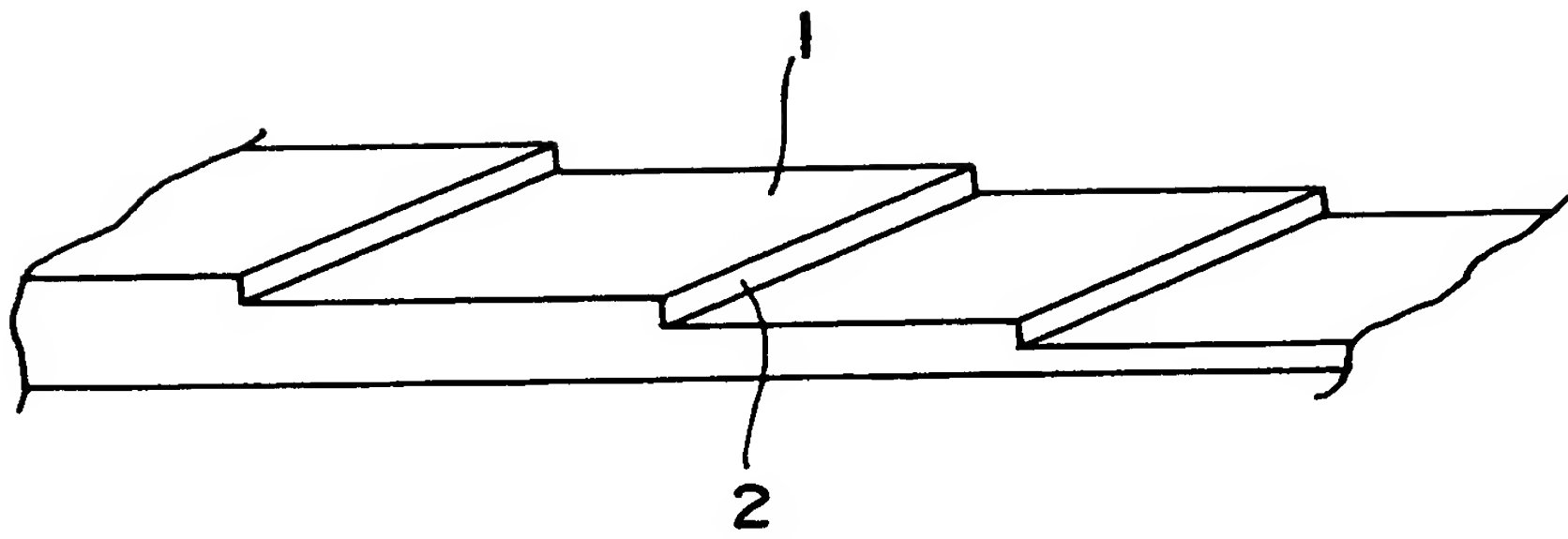
シリコンウエハを 20 ppm オゾン水処理後、1 % フッ化水素酸により洗浄した場合と、SC-1 洗浄の場合のそれぞれについて、XPS 分析により測定した Si 原子配位数の存在率の経時変化を示すグラフである。

【符号の説明】

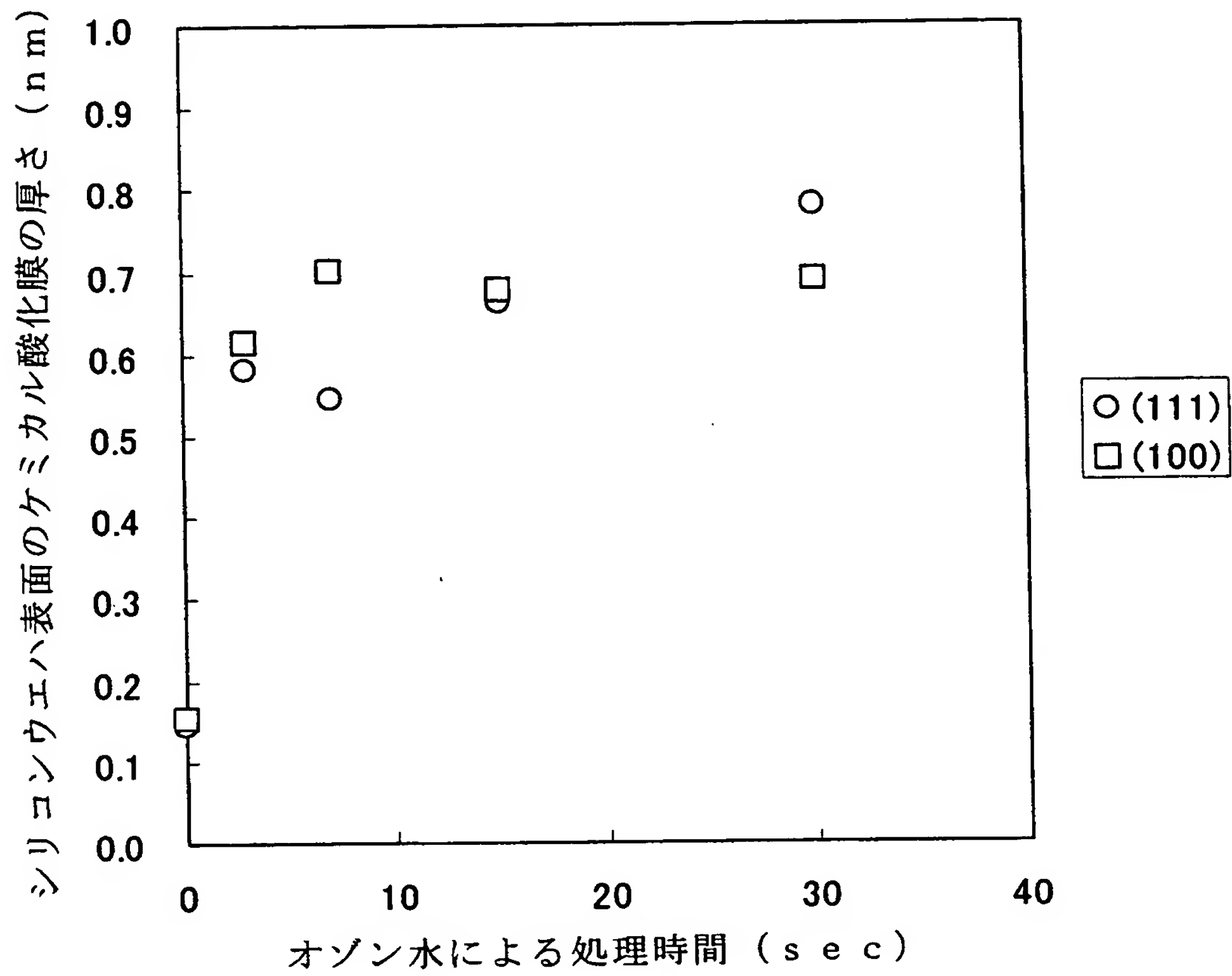
- 1 テラス面
- 2 ステップ面

【書類名】 図面

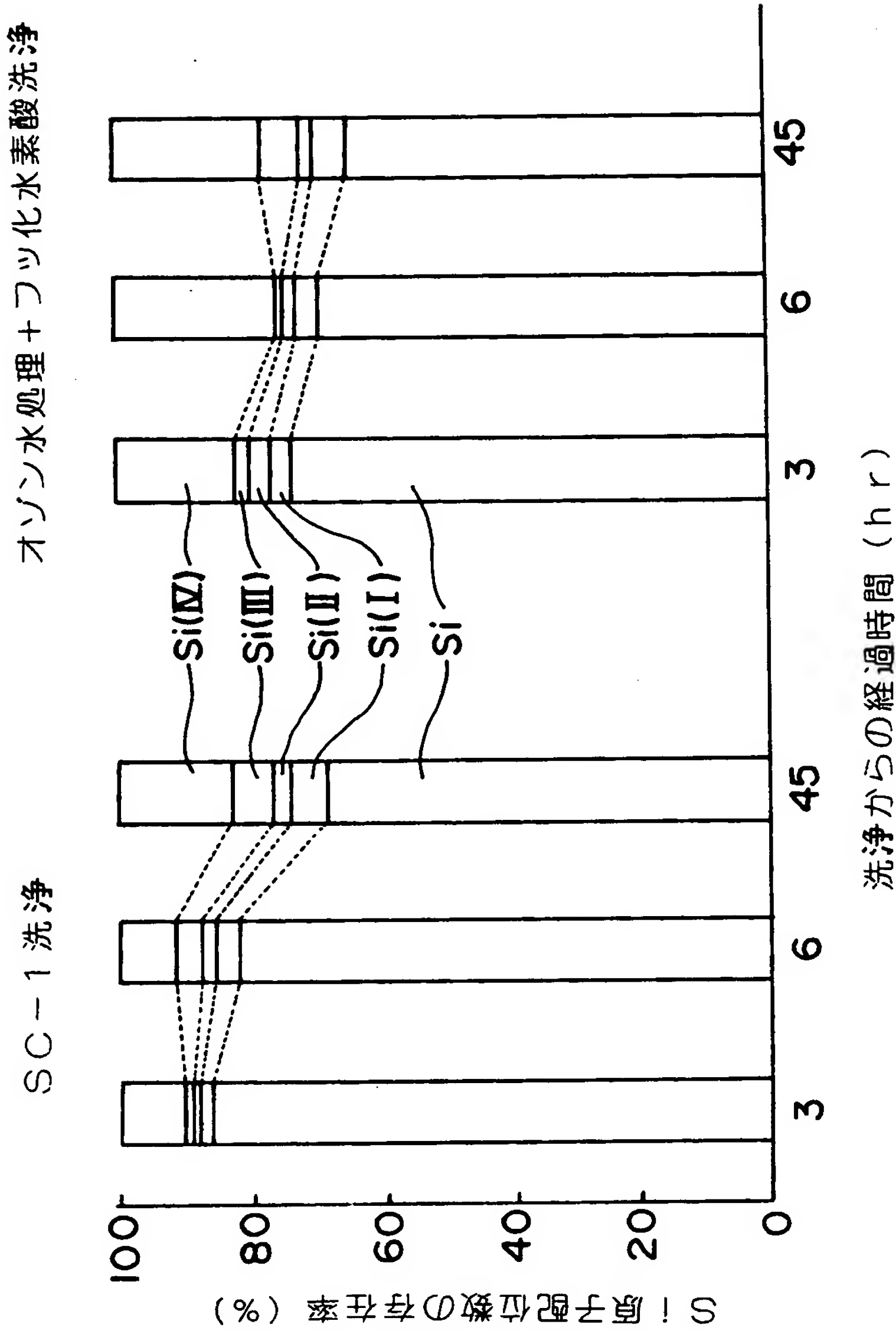
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アニール処理により原子レベルまで平坦化されたシリコンウエハの表面構造を維持したまま、パーティクルおよび金属不純物等の表面付着汚染物質を除去することができるシリコンウエハの洗浄方法を提供する。

【解決手段】 ウエハを構成するシリコン単結晶の結晶方位に対する依存性を有することなく酸化処理を行う工程と、前記酸化処理されたシリコンウエハをフッ化水素酸により洗浄する工程とを備えていることを特徴とするシリコンウエハの洗浄方法を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 1 1 2 2]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 8 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号

氏 名 東芝セラミックス株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 7 8]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 7 月 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
氏 名 株式会社東芝
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 9 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号
氏 名 株式会社東芝